

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-233800

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 10-029730

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 12.02.1998

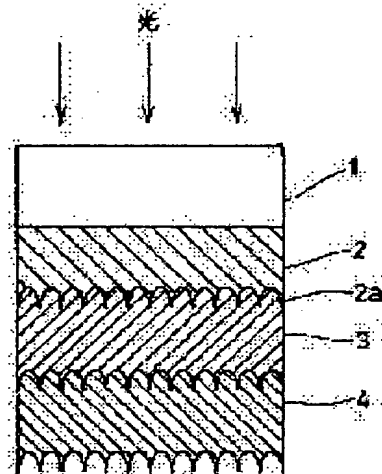
(72)Inventor : ITO SUSUMU
NAKANISHI TAKESHI
KISHIMOTO KATSUSHI
OUCHIDA TAKASHI
TACHIBANA SHINSUKE
SANNOMIYA HITOSHI
TANIGUCHI HIROSHI
NOMOTO KATSUHIKO

(54) SUBSTRATE FOR SOLAR CELL, MANUFACTURE THEREOF AND SEMICONDUCTOR ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a highly versatile solar cell substrate material at low cost by a method wherein there is provided, on the substrate, a transparent conductive film composed of zinc oxide having recesses and projections by etching in an acid or alkali solution on the surface.

SOLUTION: A ZnO film 2 (transparent conductive film) in which Ga atoms of about $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ as impurities are doped is formed on a glass substrate 1, having a film thickness of about 800 nm, and the substrate 1 is dipped in an acetic acid aqueous solution at 25° C and left stand for 210 sec., and the substrate 1 is dipped in flowing water to stop an etching reaction. Then, a film thickness of the ZnO film 2 is decreased to average 400 nm to form a recessed and projected shape 2a. A p-type amorphous silicon carbon film, a buffer layer of an amorphous silicon carbon film, an i-type amorphous silicon film, and an n-type amorphous silicon film 3 are laminated on the obtained substrate 1 to form an indium oxide tin/silver film as a rear electrode 4. Accordingly, short-circuited current density is remarkably enhanced by light diffusion effects by the transparent conductive layer having recesses the projections on the surface, and conversion efficiency of a solar cell is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

中華圖書出版(11)

特開平11-233800

(43)公開日 平成11年(1999)8月27日

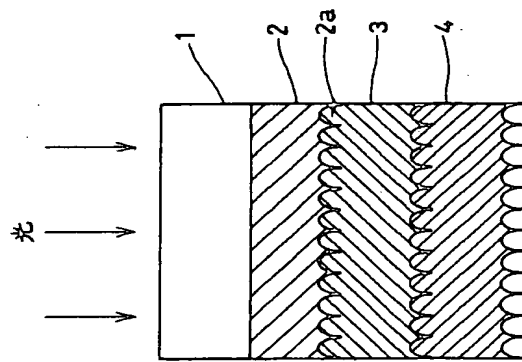
(51) 申込書 H01L 31/04	特許平10-29730	(71) 出願人 000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号 伊西 晋 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号 シャープ株式会社内	登録請求 未請求 請求項の取10 OL (全 9 頁)
(52) 出願日 平成10年(1998) 2 月12日	(72) 発明者 中西 健 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号 シャープ株式会社内 岸本 克史 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号 シャープ株式会社内	(74) 代理人 野理士 野河 信太郎	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池用基板、その製造方法及び半導体素子

(57) 【要約】

【課題】 光拡散効果により高い変換効率を有する太陽電池用基板を提供することを目的とする。

【解決手段】 基板上に、表面に酸又はアルカリ溶液でのエッチングによる凹凸を有する透明導電膜を備えている太陽電池用基板。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、表面に酸又はアルカリ溶液でのエッチングによる凹凸を有する酸化亜鉛からなる透明導電膜を備えてなることを特徴とする太陽電池用基板。

【請求項2】 凹凸が、0.1~1.2 μm の高さを有し、0.1~10 μm のピッチを有する請求項1記載の本陽電池用基板。

【請求項3】 導電膜が、Ga又はAlを不純物として含有するZnO膜である請求項1又は2記載の太陽電池用基板。

【請求項4】 導電膜が、結晶状態の異なる2層以上の
膜層膜である請求項1～3のいずれか1つに記載の太陽
電池用基板。

【請求項5】 導電膜が、基板に薄い層から近い層にかけてC軸配向性が高くなる請求項4記載の太陽電池用基板。

【請求項6】 基板上に酸化亜鉛からなる透明導電膜を形成し、該透明導電膜を酸又はアルカリ溶液でエッチングすることにより表面に凹凸を形成することを特徴とする。

の製造方法。

【請求項8】 アルカリ溶液が水酸化ナトリウム、アンモニア水、酢酸、蟻酸の1種又は2種以上の混合物である請求項6記載の太陽電池用基板の製造方法。

モニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム1種又は2種以上の混合物である請求項6記載の太陽電池用基板の製造方法。

【請求項9】 基板上に透明導電膜を形成した後、かつエッチングする前にアニールする請求項6記載の太陽電池用基板の製造方法

【請求項10】 請求項1～5のいずれかに記載の太陽電池用基板上にアモルファスシリコン又はアモルファスシリコン合金の膜を形成させる工程を含む。

該 n 層上に導電層が積層されてなる半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は太陽電池用基板、そ

の製造方法及び半導体素子に関する。
【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、太陽電池の効率を上げるため、光拡散にて短絡光電流密

度を高める検討がなされている。これに使用される材料として、主に、 SnO_2 デクスチャ付ガラス基板が用いられており、このようなガラス基板は、通常、ガラス

基板上に常圧CVD法により SnO_2 膜を形成することにより得られる。

【0003】しかし、この方法ではプロセス的には簡便な方法であるが、膜厚分布による斑が発生しやすいという問題がある。また、製造コストが高く、量産性に欠ける問題がある。

るため、太陽電池用の基板として使用して太陽電池を量産するのには適していない。本発明は上記課題に鑑み、
されたものであり、低コストで汎用性に富む太陽電池用の基板として好適に使用することのできる材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基板上に凹凸を設け、凹又はアルカリ溶液でのエッチングによる凹凸を有する酸化亜鉛からなる透明導電膜を備えることにより、表面上に酸化亜鉛からなる透明導電膜を形成し、該透明導電膜を酸又はアルカリ溶液でエッチングすることにより、表面上に凹凸を形成する。上記した電池用基板の製造方法が提供される。

【0005】さらに、本発明によれば、上記太陽電池用基板上にアモルファスシリコン又はアモルファスシリコン合金のp層、i層及びn層が形成され、さらに該n層上に導電層が堆積されてなる半導体素子が提供される。

【0000】

【発明の実施の形態】本発明の太陽電池用基板に使用される基板としては、通常、基板として使用されるものであれば特に限定されないものではなく、ガラス基板、ステンレスあるいはアルミニウム等の金属基板、ポリイミド、ポリビニル等の200℃程度の温度に耐えられるものからなる樹脂基板は、金属基板に200℃以上の温度に耐えられる樹脂が塗布された基板、樹脂基板に金属層が形成された基板等、種々のものが挙げられる。なお、この基板は、基板の利用態様に応じて、さらに絶縁層、金属や半導体等のある導電層あるいは配線層、バツファア層等又はこれらが組合せられて形成された基板であってもよい。基板の厚さは特に限定されるものではないが、適当な強度や重量を有するように、例えば0.1～3.0mm程度であることが好ましい。

【0007】基板上に施与えられる酸化亜鉛からなる透明電極膜は、通常電極として使用される透明な導電膜であり、化学式 ZnO_x ($0.8 \leq x < 1$) で表される。透明な導電膜としては、 SnO_2 、ITO等が挙げられるが、広く一般に行われているプラズマCVD法による半導体蒸着層の形成では、還元性の水蒸気プラズマ体中にさらされるために、導電膜が面プラズマ性を持つことが重要である。よって、面プラズマ性という観点から、特に ZnO_x が好ましい。この導電膜は、公知の方法、例えばスパッタリング法、CVD法、電子ビーム蒸着法等により形成することができ、なかでもスピンコーティング法が好ましい。膜厚は特に限定されるものではないが、例えば、 $0.1 \sim 2 \mu m$ 程度が挙げられる。

【0008】この透明導電膜の表面には、凹凸が形成されていいる。凹凸は、可視光領域の光の波長程度、 $0.1 \sim 1 \sim 2 \mu m$ 程度の高さを有していることが好ましく、より好ましくは、 $0.1 \sim 1.0 \mu m$ 程度、さらに好ましくは、可視光領域の光の波長の半分程度、 $0.1 \sim$

(5)

	表面透明電極	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)
表4例2 は素子2 は素子4	ZnO・亜硫酸 酸化膜	16.8 15.8	0.87 0.89	0.71 0.72	19.4 9.9

【0028】実施例2の薄膜太陽電池では、短絡電流が12.0mA/cm²から16.8mA/cm²に上昇しており、40%程度改善していることがわかる。また、変換効率が7.4%から10.4%になり、透明電極の鏡エッチングによる基板凹凸によって、酸欠に薄膜太陽電池の特性が向上することが確認された。特に、短絡電流が増加することによる改善が大きいことがわかる。さらに、従来例と比較した場合にも、特性においてそれを上回る結果が得られた。短絡電流の増加が、曲線因子の低下分を補い、全体としては従来例による薄膜太陽電池に比較して良好な特性を有することがわかる。

【0029】実施例3～7

実施例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板上に透光性絶縁性基板として厚さ1～4mm程度のガラス基板を使用し、このガラス基板上に不純物としてGa原子を2×10²¹cm⁻³程度ドーパしたZnO膜をマグ

	エッチング 時間 (秒)	シート 抵抗 (Ω)	ヘイズ 率 (%)	短絡電流 (mA/cm ²)	変換効率 (%)
比較例1	なし	6	0	12.1	7.3
実施例3	30	7	0	13.4	8.2
実施例4	60	8	2	14.5	8.9
実施例5	90	9	6	15.2	9.1
実施例6	120	10	12	15.9	9.5
実施例7	240	12	19	16.7	10.6
従来例	—	18	15	15.8	9.9

【0032】得られたZnO膜の表面を走査電子顕微鏡で詳細に観察すると、表面に直径200nm～800nmの円形の穴が無数に存在して、凹凸形状が形成されていることが確認された。このようにして得られた基板上に、実施例1と同様の方法で、同様の水素化非晶質シリコン膜を成膜した。

【0033】続いて、実施例1と同様の方法で、同様の表面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。得られた薄膜太陽電池をAM1.5 (標準太陽光スペクトル) の下で電流-電圧特性を測定して、太陽電池としての特性を評価した。その結果を表4に示す。

【0034】エッチング時間を長くすることで、ヘイズ率は最大19%まで、短絡電流は16.8mA/cm²まで増加することがわかった。また、ヘイズ率が18%になったところで、変換効率が10.0%で最大値となり、その後、若干ではあるが低下し始めた。これは短絡

【0037】
【表5】

(6)

	基板温度 (℃)	A r 圧力 (mTorr)	電力密度 (W/cm ²)	初期膜厚 (nm)	シート 抵抗 (Ω)
実施例2	300	3	2.5	500	8
実施例8	300	20	1.0	400	5
実施例9	150	6	2.5	800	6

【0038】次いで、25℃に液温を保持した0.5皿量の塩酸に得られた基板を浸した後、塩酸水溶液を静置した。その後、基板を液に浸し、エッチング反応を停止させる。得られた基板のシート抵抗及び波長600nmの光に対するヘイズ率を測定した。その結果を表6に示す。

【0039】この際、ZnO膜の表面を走査電子顕微鏡で詳細に観察すると、実施例の膜表面には直径300nm～400nmの円形の穴が無数に存在し、凹凸形状が形成されていることが確認された。このようにして得ら

	エッチング 時間 (秒)	シート 抵抗 (Ω)	ヘイズ 率 (%)	短絡電流 (mA/cm ²)	変換効率 (%)
実施例2	30	28	18	16.7	10.4
実施例8	10	7	24	16.9	9.5
実施例9	5	9	12	15.7	9.4

【0042】表6の結果からは、ZnO膜の広範囲な成膜条件において、ZnO膜の酸によるエッチングによって基板上に凹凸が形成され、これに起因する光閉じ込み効果によって短絡電流を増大させ、薄膜太陽電池の特性改善に効果があることを示している。

【0043】実施例10

実施例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板上に不純物としてGa原子を2×10²¹cm⁻³程度ドーパしたZnO膜を走査電子顕微鏡で詳細に観察すると、表面には直径200nm～800nmの円形の穴が無数に存在し、凹凸形状が形成されていることが確認された。また、ZnO膜における波長600nmの光に対するヘイズ率を測定すると、14%であった。

【0045】このようにして得られた基板上に、実施例1と同様の方法で、同様の水素化非晶質シリコン膜を成膜した。続いて、実施例1と同様の方法で、同様の表面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。得られた薄膜太陽電池をAM1.5 (標準太陽光スペクトル) の下で電流-電圧特性を測定して、太陽電池としての特性を評価した。その結果を表7に示す。

	表面透明電極	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)
実施例10	ZnO・74H ₂ O膜	16.0	0.86	0.69	9.5
比較例1	ZnO・本素	12.1	0.86	0.70	7.3

太陽電池の特性が向上することが確認された。特に、短絡電流が増加することによる改善が大きいことがわかる。

【0048】実施例11

実施例1と同様のガラス基板上に、スパッタリング法に

(7)

より、Gaを $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度の濃度で含有するZnO膜を二層膜形成した。ガラス基板に近い第一層ZnO膜12aは基板温度 150°C 、Ar圧 6 mtorr 、パワー 7.25 kW で膜厚 3000 \AA 成長した。第二層ZnO膜12bは基板温度 300°C 、Ar圧 20 mtorr 、パワー 7.25 kW 条件下で 3000 \AA 成長した。

【0049】成長後、第一層ZnO膜12b、第二層ZnO膜12aのX線回折測定を行った。その結果を図2及び図3に示す。図2及び図3に示したように第一層ZnO膜12bは(002)ピークのみでC軸配向性が強い。

【0050】このようにして得られたZnO膜を1重量%の酢酸で210秒間エッチングし、乾燥後、シート抵抗及びヘイズ率を測定した。得られた結果を表8に示す。

【0051】

【0052】

【0053】

【0054】

【0055】

【0056】

【0057】

【0058】

【0059】

【0060】

【0061】

【0062】

【0063】

【0064】

【0065】

【0066】

【0067】

【0068】

【0069】

【0070】

【0071】

【0072】

【0073】

【0074】

【0075】

【0076】

【0077】

【0078】

【0079】

【0080】

【0081】

【0082】

【0083】

【0084】

【0085】

【0086】

【0087】

【0088】

【0089】

【0090】

【0091】

【0092】

【0093】

【0094】

【0095】

(8)

【0062】実施例16

エッチング液として0.1重量%酢酸を使用し、エッチング時間を5.0秒間とした。それ以外は実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。

【0063】比較例5

基板の上にZnOを形成後、アニールを行なわなかった。それ以外は実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。また、得られた膜のX線回折測定を行った。その結果を図5に示す。

【0064】比較例6

SnO₂アクリル樹脂付ガラスを基板として、この上に実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。

【0065】

【0066】

【0067】

【0068】

【0069】

【0070】

【0071】

【0072】

【0073】

【0074】

【0075】

【0076】

【0077】

【0078】

【0079】

【0080】

【0081】

【0082】

【0083】

【0084】

【0085】

【0086】

【0087】

【0088】

【0089】

【0090】

【0091】

【0092】

【0093】

【0094】

【0095】

【0096】

【0097】

【0098】

【0099】

【0100】

【0101】

【0102】

【0103】

【0104】

【0105】

【0106】

【0107】

【0108】

【0109】

【0110】

【0111】

【0112】

(8)

【0062】実施例16

エッチング液として0.1重量%酢酸を使用し、エッチング時間を5.0秒間とした。それ以外は実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。

【0063】比較例5

基板の上にZnOを形成後、アニールを行なわなかった。それ以外は実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。また、得られた膜のX線回折測定を行った。その結果を図5に示す。

【0064】比較例6

SnO₂アクリル樹脂付ガラスを基板として、この上に実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。

【0065】

【0066】

【0067】

【0068】

【0069】

【0070】

【0071】

【0072】

【0073】

【0074】

【0075】

【0076】

【0077】

【0078】

【0079】

【0080】

【0081】

【0082】

【0083】

【0084】

【0085】

【0086】

【0087】

【0088】

【0089】

【0090】

【0091】

【0092】

【0093】

【0094】

【0095】

【0096】

【0097】

【0098】

【0099】

【0100】

【0101】

【0102】

【0103】

【0104】

【0105】

【0106】

【0107】

【0108】

【0109】

【0110】

【0111】

【0112】

(8)

【0062】実施例16

エッチング液として0.1重量%酢酸を使用し、エッチング時間を5.0秒間とした。それ以外は実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。

【0063】比較例5

基板の上にZnOを形成後、アニールを行なわなかった。それ以外は実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。また、得られた膜のX線回折測定を行った。その結果を図5に示す。

【0064】比較例6

SnO₂アクリル樹脂付ガラスを基板として、この上に実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。

【0065】

【0066】

【0067】

【0068】

【0069】

【0070】

【0071】

【0072】

【0073】

【0074】

【0075】

【0076】

【0077】

【0078】

【0079】

【0080】

【0081】

【0082】

【0083】

【0084】

【0085】

【0086】

【0087】

【0088】

【0089】

【0090】

【0091】

【0092】

【0093】

【0094】

【0095】

【0096】

【0097】

【0098】

【0099】

【0100】

【0101】

【0102】

【0103】

【0104】

【0105】

【0106】

【0107】

【0108】

【0109】

【0110】

【0111】

【0112】

(8)

【0062】実施例16

エッチング液として0.1重量%酢酸を使用し、エッチング時間を5.0秒間とした。それ以外は実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。

【0063】比較例5

基板の上にZnOを形成後、アニールを行なわなかった。それ以外は実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。また、得られた膜のX線回折測定を行った。その結果を図5に示す。

【0064】比較例6

SnO₂アクリル樹脂付ガラスを基板として、この上に実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を製作し、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。

【0065】

【0066】

【0067】

【0068】

【0069】

【0070】

【0071】

【0072】

【0073】

【0074】

【0075】

【0076】

【0077】

【0078】

【0079】

【0080】

【0081】

【0082】

【0083】

【0084】

【0085】

【0086】

【0087】

【0088】

【0089】

【0090】

【0091】

【0092】

【0093】

【0094】

【0095】

【0096】

【0097】

【0098】

【0099】

【0100】

【0101】

【0102】

【0103】

【0104】

【0105】

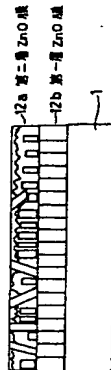
【0106】

【0107】

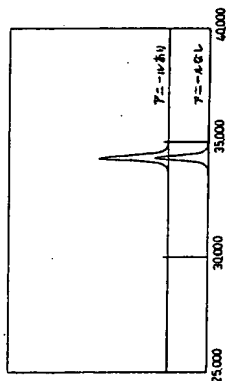
【

(9)

【図4】



【図5】



フロントページの続き

- | | |
|---------------------|---------------------|
| (72)発明者 大内田 敬 | (72)発明者 三宮 仁 |
| 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 |
| ヤープ株式会社内 | ヤープ株式会社内 |
| (72)発明者 立花 伸介 | (72)発明者 谷口 浩 |
| 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 |
| ヤープ株式会社内 | ヤープ株式会社内 |
| | (72)発明者 野元 克彦 |
| | 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 |
| | ヤープ株式会社内 |